



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 11 389 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 11 389.6
㉑ Anmeldetag: 9. 4. 91
㉒ Offenlegungstag: 15. 10. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
A 01 N 43/50
A 01 N 47/22
C 07 D 401/06
// (A01N 43/50,
47:22) (C07D 401/06,
213:26,233:52)A01M
1/20

DE 41 11 389 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Schmeer, Hubert Eduard, Dipl.-Biol. Dr., Suffolk, GB;
Heimbach, Fred, Dipl.-Biol. Dr., 5653 Leichlingen,
DE; Schnorbach, Hans-Jürgen, Dipl.-Biol. Dr., 4019
Monheim, DE

㉖ Verwendung von Imidacloprid als Laufkäfer-Repellent in Molluskizid-Formulierungen

㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Imidacloprid als Laufkäfer-Repellent in Molluskizid-Formulierungen, insbesondere zur Herstellung von Schneckenködern.

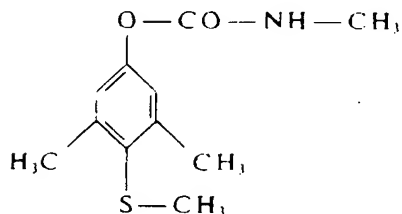
DE 41 11 389 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Imidacloprid als Laufkäfer-Repellent in Molluskizid-Formulierungen, insbesondere zur Herstellung von Schneckenködern.

Es ist bereits bekannt geworden, Bodenschädlinge wie Schnecken mit Hilfe von Materialgemischen zu bekämpfen, die im wesentlichen aus Wirkstoff, Trägermaterial, Bindemittel und Fraßstoff bestehen und nach unterschiedlichen Methoden, wie z. B. Pelletierung, hergestellt werden können (siehe dazu z. B. DE-A 25 12 163, DE-A 25 12 164, DE-A 36 12 161).

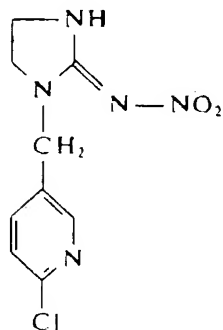
In den auf dem Markt befindlichen Präparationen wird als molluskizider Wirkstoff häufig Mercaptodimethur eingesetzt. Bei Mercaptodimethur handelt es sich um 3,5-Dimethyl-4-methylthiophenyl-N-methylcarbonat der Formel



welches aus DE-AS 11 62 352 (siehe dortiges Beispiel 26) bekannt ist. Neben dem Mercaptodimethur gibt es noch eine Reihe weiterer auf dem Markt befindlicher Molluskizide, als wichtige Vertreter seien Metaldehyd und Thiocarb genannt.

Derartige Molluskizid-Präparationen können bei ungünstigen Verhältnissen im Boden lebende Laufkäfer (Carabiden) gegebenenfalls kurzfristig beeinträchtigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich der obengenannte Nebeneffekt auf Laufkäfer vermeiden läßt, wenn man den Molluskizid-Formulierungen als weitere Komponente den insektiziden Wirkstoff Imidacloprid (1-(2-Chlor-5-pyridinyl-methyl)-2-nitroiminoimidazolidin der Formel



zusetzt. Der Wirkstoff Imidacloprid wird dabei vorzugsweise in Form einer Beize auf die Molluskizid-Formulierungen aufgebracht.

Die Verbindung Imidacloprid ist bekannt aus EP-A 192 060, siehe dortige Verbindung Nr. 11.

Als Molluskizid-Formulierungen kommen vorzugsweise Schneckenködern in Frage.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun vorzugsweise Schneckenködern auf Basis Mercaptodimethur welche neben dem Wirkstoff die üblichen Trägermaterialien, Bindemittel und Fraßstoffe enthalten können und welche als Zusatzstoffe die Verbindung Imidacloprid sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Schneckenködern besitzen bei gleich guter Wirksamkeit gegen Schnecken wie der Standard einen Repellenteffekt gegenüber Laufkäfern, die als Nützlinge im Boden geschont werden.

Vorzugsweise werden Schneckenködern in Granulatform als sogenanntes Schneckenkorn eingesetzt.

Der zugesetzte Wirkstoff Imidacloprid wird dabei vorzugsweise als Beize auf das Schneckenkorn aufgebracht.

Die Schneckenködern enthalten im allgemeinen folgende Komponenten:

Trägermaterial, molluskizider Wirkstoff Fraßstoff, Bindemittel, die Wirksubstanz Imidacloprid sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Als Trägermaterial kommt vorzugsweise in Frage:

Kleie, Vermiculit, Perlit, Maiskolbenschrot, Kokoschalenbruch, Tabakstengel, Korkschröt, Sägespäne, Rinden-späne.

Als Fraßstoff kommt vorzugsweise in Frage:

gemahlenes Getreide, Reisstärke, Melasse, Gerstenschröt, Gerstenmehl, Weizenschröt, Weizenmehl, Roggen-mehl, Fleischmehl, Fischmehl, Rapsschröt.

Als Bindemittel kommen vorzugsweise in Frage:

Stärke, insbesondere Weizenstärke, Maisstärke, Alginate, Alkyl-, Hydroxyalkyl- und Carboxymethylcellulose, Johannisbrotmehl, Gummi Arabicum, Fragantgummi, Melasse, organische Kleber wie z. B. Polyvinylpyrrolidon,

Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyethylenglykole, Polyacrylate, Polyethylenoxide, natürliche Wachse, chemisch veränderte Wachse und synthetische Wachse, Polymethacrylate, Polypropylenglykole, Dextrin, Ligninsulfonate, veredelte Produkte aus Kolophonium und Ölen, Nitrolacke, Kunstharzlacke, Epoxidharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze.

Als weitere Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Ködern enthalten sein können, kommen vorzugsweise Konservierungsmittel, Farbstoffe, Schneckenlockstoffe, Mahlhilfsmittel, Warmblütler-Repellents, Wasser und organische Solventien in Frage.

Die erfindungsgemäßen Schneckenköder enthalten im allgemeinen zwischen 0 und 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% Trägermaterial, 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% des molluskiziden Wirkstoffs (vorzugsweise Mercaptodimethur), 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% Fraßstoff, 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Bindemittel und 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% Imidacloprid sowie gegebenenfalls 0 bis 15 Gew.-% weitere Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäßen Schneckenköder werden hergestellt durch Vermischen der einzelnen Komponenten Trägermaterial, Molluskizid-Wirkstoff (vorzugsweise in fein verteilter Form), Fraßstoff, Bindemittel in den oben angegebenen Konzentrationen, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Zusatzstoffe, wobei man dann den insektiziden Stoff Imidacloprid entweder der herzustellenden Schneckenködermasse zumischt oder vorzugsweise den zunächst ohne Imidacloprid-Zusatz erhaltenen Schneckenköder mit Imidacloprid beizt.

Der Beizprozeß wird in üblichen Beizgeräten durchgeführt und kann als Trocken- und vorzugsweise als Naßbeize realisiert werden.

Bei dem Naßbeizen können sowohl Wasser als auch organische Lösungsmittel als Solventien eingesetzt werden.

Vorzugsweise arbeitet man mit wäßrigen Beizen.

Nach dem Beizvorgang wird in ausreichendem Maß getrocknet, anschließend wird der so erhaltene gebeizte Schneckenköder portionsweise abgefüllt.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß der in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltene Wirkstoff Imidacloprid einen stark ausgeprägten Repellenteffekt auf Laufkäfer ausübt, was zu einer nützlingschonenden Wirkung des Schneckenköders führt. Imidacloprid besitzt als Wirkstoff nur eine relativ schwach ausgeprägte molluskizide Wirksamkeit.

Die erfindungsgemäßen Schneckenköder lassen sich, wie oben bereits erwähnt, sehr gut zur Bekämpfung von Schadschnecken verwenden. Zu den Schnecken gehören alle landlebenden Nackt- und Gehäuseschnecken, welche in der Mehrzahl als polyphage Schädlinge landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturen auftreten. Wichtige derartige Schädlinge sind Nacktschnecken wie *Arion rufus* (große Wegschnecke), *Arion ater* und andere Arionidae, *Limax*-Arten, ferner Ackerschnecken, wie *Deroceras reticulatum* und *agreste* aus der Familie Limacidae, sowie Arten aus der Familie Milacidae, und außerdem Gehäuseschnecken, wie solche der Gattungen *Bradybaena*, *Cepaea*, *Cochlodina*, *Discus*, *Euomphalia*, *Galba*, *Helicigona*, *Helix*, *Helicella*, *Helicodiscus*, *Lymnaea*, *Opeas*, *Vallonia* und *Zanitoides*.

Bei der Bekämpfung von Bodenschädlingen kann die Aufwandmenge an erfindungsgemäßen Ködertypen innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen verwendet man zwischen 3 und 15 kg Schneckenköder pro Hektar, vorzugsweise zwischen 5 und 10 kg pro Hektar.

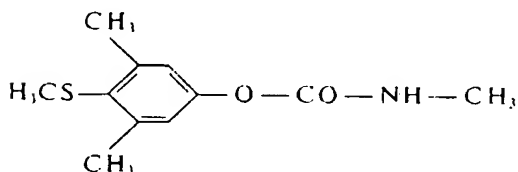
Die erfindungsgemäßen Schneckenköder können nach üblichen Methoden, wie z. B. durch Streuen, ausgebracht werden.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schneckenköder geht aus folgenden Beispielen hervor:

Beispiel 1 (Vergleichsschneckenkorn)

Herstellung eines Schneckenkorns auf Basis Mercaptodimethur als Ausgangsstoff für den Beizvorgang mit Imidacloprid

In einem Mischer werden nacheinander 38,95 kg Rapsschrot (Verhältnis entölter : nicht entölter Rapsschrot = 65 : 35), 2,62 kg fein gemahlene Vormischung, die 2,1 kg N-Methyl-O-(3,5-dimethyl-4-methylthio-phenyl)-carbamat(Mercaptodimethur) der Formel



neben 0,52 kg hochdisperser Kieselsäure enthält,

4,65 kg kalt vernetzende Maisstärke,

0,54 kg Harnstoff-Formaldehyd-Harz,

0,10 kg Isopropanol,

3,00 kg Zuckerrübenmelasse und

0,14 kg blauer Farbstoff (1,4-Diisobutylamino-anthrachinon)

gegeben und innig vermischt. Anschließend wird über eine Matrizenpresse verpreßt. Man läßt abkühlen,

trocknen und siebt Feinteile über ein 0,5 mm Sieb ab.

Man erhält eine gebrauchsfertige Schneckenköder-Formulierung.

An Stelle der vorgenannten Verpressung über eine Matrizenpresse kann auch eine andere übliche Kompaktierung zum Erhalt der Schneckenköder-Formulierung durchgeführt werden.

Teilchendurchmesser: 2:2,5 mm

Wirkstoffgehalt: 4,2 Gew.-% Mercaptodimethur

Als weitere Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäß gebeizten Schneckenköder kommen beispielsweise auch solche gemäß DE-A 35 03 608 (siehe dort Beispiele 1, 2, 3) oder gemäß DE-A 36 12 161 (siehe dort ebenfalls Beispiele 1, 2, 3) in Frage.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Schneckenkorn)

Herstellung des erfindungsgemäßen Schneckenkorns durch Beizung mit Imidacloprid

Das Gemäß Beispiel 1 hergestellte Schneckenkorn wurde in Teilmengen von 500 g gebeizt. Hierbei wurden jeweils 500 g Schneckenkorn in das Beizgerät eingewogen. Zugegeben wurden 1,0 ml eines Präparats bestehend aus einer mit Flüssigbeize zur Saatgutbehandlung mit einem Wirkstoffanteil von 350 g Imidacloprid pro 1 Liter Suspension.

Hierbei wurde das Präparat in 50 ml Leitungswasser aufgenommen und dem Schneckenkorn zugefügt.

Der Mischvorgang dauerte 3 Minuten bei einer Beizkesselumdrehung von 35 U/min. Die 24stündige Rücktrocknung des Schneckenkorns erfolgte bei Zimmertemperatur in einer Schichtdicke von 1 cm.

Beispiele 2a bis 2c

Es wurde ein dem vorgehenden Beispiel 2 entsprechender Beizvorgang durchgeführt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von 1,0 ml des dort beschriebenen Präparats 1,5 ml (2a), 3,57 ml (2b) bzw. 7,14 ml (2c) eingesetzt wurden.

Beispiel A

Labortest zur Ermittlung der Wirksamkeit von Schneckenkorn gegen *Deroceras reticulatum*

Die Prüfung der Wirksamkeit von Schneckenkorn gegen kleine Schneckenarten, z. B. *Deroceras*-Arten, erfolgt in Kästen aus Polycarbonat mit einer Grundfläche von 17 cm × 22 cm. Der Boden des Kastens wird mit mehreren Lagen Zellstoffpapier ausgelegt, das ausreichend angefeuchtet wird. Auf die eine Hälfte der Versuchsfäche wird das Schneckenkorn mit einer Aufwandmenge von 20 Partikeln gleichmäßig ausgestreut; die andere Hälfte bleibt unbehandelt. Zur Vermeidung einer Zwangssituation erhalten die Schnecken zusätzlich unbehandeltes Beifutter: zwei Kartoffelhälften in diagonal gegenüberliegende Ecken des Kastens. Pro Kasten werden 10 adulte genetzte Ackerschnecken (*Derocers reticulatum*) auf die unbehandelte Fläche gesetzt. Jede Prüfung erfolgt mit 3 Wiederholungen. Temperatur und Luftfeuchte werden während der gesamten Versuchsdauer annähernd konstant gehalten: 19° und 90 bis 95% relative Luftfeuchte. Täglich, an sieben aufeinanderfolgenden Tagen, wird der Zustand der Schnecken überprüft und bonitiert. Neben der Mortalitätsrate wird auch die Anzahl der Tiere mit Schadsymptomen bei der Beurteilung der Wirksamkeit berücksichtigt.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Schneckenkörner im Vergleich zum Standard geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Beispiel B

Labortest zur Ermittlung der Wirksamkeit von Schneckenkorn gegen *Arion rufus*

Die Wirksamkeit von Schneckenkörnern gegen größere Schneckenarten wird in drahtbespannten Versuchskästen aus Kunststoff geprüft. Jeder Kasten hat eine quadratische Grundfläche von 0,25 m². Den Boden des Kastens bedeckt eine 2 bis 3 cm hohe Schicht Blumenerde. Diese wird vor Versuchsbeginn ausreichend angefeuchtet. Auf die linke Hälfte der Versuchsfäche wird das Schneckenkorn mit einer Aufwandmenge von 3,1 g gleichmäßig ausgestreut; die rechte Hälfte bleibt unbehandelt. Zur Vermeidung einer Zwangssituation erhalten die Schnecken zusätzlich unbehandeltes Beifutter: zwei Kartoffelhälften in diagonal gegenüberliegende Ecken des Kastens. Pro Kasten werden 10 adulte rote Wegschnecken (*A. rufus*) auf die unbehandelte Fläche gesetzt. Jede Prüfung erfolgt mit 4 Wiederholungen. Temperatur und Luftfeuchte werden während der gesamten Versuchsdauer annähernd konstant gehalten: 19° und 90 bis 95% relative Luftfeuchte. Täglich, an sieben aufeinanderfolgenden Tagen, wird der Zustand der Schnecken überprüft und bonitiert. Neben der Mortalitätsrate wird auch die Anzahl der Tiere mit Schadsymptomen bei der Beurteilung der Wirksamkeit berücksichtigt.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Schneckenkörner im Vergleich zum Standard geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle I

Wirksamkeit des Schneckenkorns gemäß Beispiel 2, 2a, 2b und 2c gegen Nacktschnecken

Produkt gemäß Beispiel	Wirkstoffkonzentration Gew.-% Mercaptodimethur	g Imidacloprid pro 100 kg Schneckenkorn	Mortalitätsrate in Prozent	
			DEROC ^{*)}	ARION ^{**)}
2	4,0	70	97,0	97,5
2a	4,0	105	83,0	95,0
2b	4,0	250	97,0	100,0
2c	4,0	500	87,0	100,0
1 (Vergleich)	4,0	—	70,0	100,0

^{*)} DERO = Deroceras reticulatum
^{**)} ARION = Arion rufus

Nachweise des Repellenteffekts auf Laufkäfer (Poecilus cupreus)

I. Materialien und Methoden

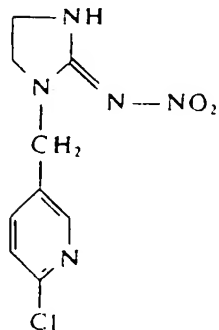
Zwei graue Kunststoffwannen (56 × 78 cm = 0,43 m²) wurden jeweils ca. 2 cm hoch mit feuchtem Torf gefüllt. In jede Wanne wurden 5 weibliche und 5 männliche Käfer (Poecilus cupreus) eingesetzt. Die Wannen wurden in einer Klimakammer bei 20°C + 1,80% Luftfeuchte und einem Licht-Dunkelzyklus von 16 : 8 Stunden exponiert.

In der einen Wanne wurden 9 Körner des Schneckenkorns gemäß Beispiel 1 und in der anderen Wanne 9 Körner gemäß Beispiel 2 (mit dem Beizmittel Imidacloprid) gleichmäßig verteilt. Dies entspricht einem Verteilungsgrad von 20 Körnern pro m².

Außerdem wurde ein halber Mehlwurm pro lebendem Käfer als Futter hinzugegeben. Hierbei zeigte sich, daß bei der Anwendung des Vergleichsschneckenkorns nach Beispiel 1 eine teilweise Beeinträchtigung der Laufkäfer festgestellt werden kann, während durch das erfindungsgemäße Schneckenkorn nach Beispiel 2 keinerlei Beeinträchtigungen auftraten.

Patentansprüche

1. Verwendung von Imidacloprid der Formel



als Laufkäfer-Repellent in Molluskizid-Formulierungen.

2. Schneckenköder, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff die Verbindung Imidacloprid enthalten.

3. Schneckenköder gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als molluskiziden Wirkstoff Mercaptodimethur enthalten.

4. Schneckenköder gemäß Anspruch 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten enthalten: Trägermaterialien, Bindemittel, Fraßstoffe, den molluskiziden Wirkstoff Mercaptodimethur, die Verbindung Imidacloprid sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

5. Schneckenköder gemäß Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Zusatzstoffs Imidacloprid 0,05 bis 3% des Gewichtes des Schneckenkorns beträgt.

6. Schneckenköder gemäß Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff Imidacloprid mit Hilfe des Beizverfahrens auf die Schneckenköder aufgebracht worden ist.

7. Schneckenköder gemäß Anspruch 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff Imidacloprid mit Hilfe einer Naßbeize aufgebracht worden ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Schneckenködern gemäß Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung Imidacloprid mit Hilfe eines Beizverfahrens auf die Oberfläche des Schneckenköders aufbringt.

9. Verfahren zur Bekämpfung von Schnecken unter gleichzeitiger Schonung von Laufkäfern, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schneckenköder gemäß Ansprüchen 2 bis 7 auf Schnecken oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65